

29 Jan

10 pages

07 OCT 2005

JP03/08539

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年 7月 4日

出願番号  
Application Number: 特願2002-196577  
[ST. 10/C]: [JP2002-196577]

REC'D 17 OCT 2003  
WIPO PCT

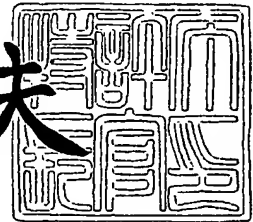
出願人  
Applicant(s): 市村 國宏  
株式会社ムラカミ

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 52233  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03F 7/038

## 【発明者】

【住所又は居所】 横浜市緑区霧が丘 2 - 1 3 - 7

【氏名】 市村 國宏

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区横川 5 - 3 - 1 0 株式会社ムラカミ内

【氏名】 森田 知之

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区横川 5 - 3 - 1 0 株式会社ムラカミ内

【氏名】 川延 純一

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区横川 5 - 3 - 1 0 株式会社ムラカミ内

【氏名】 安達 大作

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区横川 5 - 3 - 1 0 株式会社ムラカミ内

【氏名】 井上 和夫

## 【特許出願人】

【識別番号】 596072302

【氏名又は名称】 市村 國宏

## 【特許出願人】

【識別番号】 390030373

【氏名又は名称】 株式会社ムラカミ

## 【代理人】

【識別番号】 100074505

【弁理士】

【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009036

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感活性エネルギー線樹脂組成物、感活性エネルギー線樹脂フィルム及び該フィルムを用いるパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水溶性樹脂の水溶液中に水に不溶性又は難溶性の活性エネルギー線の作用により酸を発生する酸発生剤を微粉状で分散させた分散液に、酸の作用により当該水溶性樹脂を不溶化させる酸反応性不溶化剤を溶解又は分散させることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。

【請求項 2】 水溶性樹脂の水溶液中に水に不溶性又は難溶性の活性エネルギー線の作用により酸を発生する酸発生剤及び該酸発生反応を増感する増感剤を微粉状で分散させた分散液に、酸の作用により当該水溶性樹脂を不溶化させる酸反応性不溶化剤を溶解又は分散させることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。

【請求項 3】 ラジカル重合性不飽和結合を少なくとも 1 つ有する化合物を溶解又は分散させることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

【請求項 4】 該酸反応性不溶化剤が、N-メチロール化あるいはN-アルコキシメチル化された含窒素化合物、ヒドロキシメチル化フェノール誘導体又はレゾール樹脂であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

【請求項 5】 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも 1 つのエポキシ基、オキセタン基、ビニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基又はオルトエステル基を有する化合物であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

【請求項 6】 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも 1 つのホルミル基を有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

【請求項 7】 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも 1 つのアセタール基を有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂

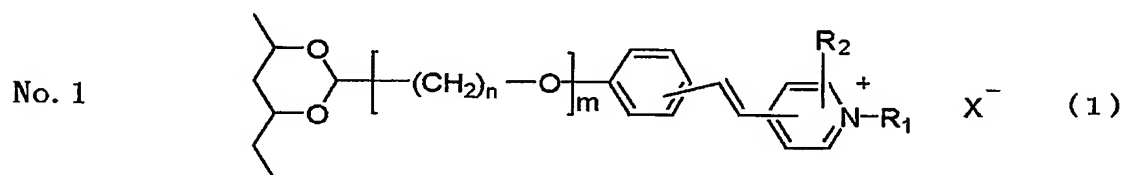
組成物。

【請求項 8】 水性樹脂エマルジョンを混合してなることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

【請求項 9】 請求項 1～8 のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物と水溶性光不溶化樹脂からなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。

【請求項 10】 該水溶性光不溶化樹脂が、下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、 $R_1$  は水素原子、アルキル基あるいはアラルキル基を示し、 $R_2$  は水素原子または低級アルキル基を示し、 $X^-$  はハロゲンイオン、リン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオンまたはこれら陰イオンの混合物を示し、 $m$  は 0 又は 1 の数を示し、 $n$  は 1～6 の整数である)

で表されるスチリルピリジニウム基を導入した光架橋性ポリビニルアルコールであることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

【請求項 11】 該水溶性光不溶化樹脂が、ポリビニルアルコール、ガゼインあるいはゼラチンと、水溶性ジアゾ樹脂あるいは重クロム酸塩とからなることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

【請求項 12】 請求項 1～11 のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂フィルム。

【請求項 13】 請求項 1～11 のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とするスクリーン印刷製版用感活性エネルギー線樹脂フィルム。

【請求項 14】 請求項 12 又は 13 に記載の感活性エネルギー線樹脂フィ

ルムに活性エネルギー線を照射してから、必要に応じて酸触媒不溶化反応を促進するための加熱処理を施した後に、水により現像することを特徴とするパターン形成方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、活性エネルギー線の作用で酸を発生する酸発生剤を増感剤の存在下又は不存在下で水溶性樹脂の水溶液中に微粉状で分散し、これに酸反応性不溶化剤を添加してなる活性エネルギー線樹脂組成物、該組成物から得られる感活性エネルギー線フィルム及び該フィルムを用いるパターン形成方法に関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

活性エネルギー線に感応する樹脂あるいは樹脂組成物は、光、赤外線、遠赤外線、電子線、あるいは、X線などの活性線の作用によって生じるその化学的な構造変化を利用して、画像形成基材表面の被覆処理等に用いられている。活性線のうち、広く用いられているものが光であり、以下、活性エネルギー線を光に特定して説明する場合があるが、本発明の組成物あるいはそれより得られるフィルムに対する活性エネルギー線は光に限定されるものではない。

##### 【0003】

感光性機能を有する樹脂あるいは組成物は、写真製版技術などにおけるように、高解像性を示すパターン形成材料として、大量、かつ、多方面に実用されている（山岡亜夫、松永元太郎編、「フォトリソ・テクノロジー」、日刊工業新聞社（1998年）参照）。高分子系感光性材料は解像性に優れているのみならず、たとえば、光の波長の選択によって広範囲な感光領域を設定できるので、用途に応じた利用が可能である。さらに、光照射によってパターン形成された樹脂層は、基材を化学的、物理的あるいは力学的にエッチング処理する際にレジスト材料として機能するという重要な役割を果たす。あるいは、光パターンをインキによって転写する凸版、凹版、平版さらには孔版用印刷版材として実用に供されている。このような特徴を活用して、サブミクロンからセンチメートルに至る幅

広い写真製版材料として用いられている。

#### 【0004】

高分子系感光性樹脂では、露光部と未露光部との化学構造変化に基づく溶解性などの物理的性質の変化に基づく現像処理が施されてパターンが形成される。あるいは、表面被覆処理材料として用いる場合には、露光による化学構造変化が著しい物理的性質の変化によって基材の保護作用が発現される。このような樹脂における化学構造変化は、単に光化学反応のみによるだけでなく、光化学反応が誘起する多様な二次的な化学反応の総和に基づく。その結果、たとえば、露光前後における樹脂層の溶剤に対する溶解性を任意に選択することが可能となる。すなわち、露光部の溶解性が低減する場合には、溶剤現像処理によってネガ型感光性樹脂となるし、露光部の溶解性が向上する場合には、ポジ型感光性樹脂となる。

#### 【0005】

溶剤現像によってパターン形成を行うときには、作業環境、廃棄物対策などの環境問題に直接関連し、溶媒としてもっとも安価で、かつ、安全な水を用いることが不可欠となっている。しかしながら、溶剤としての中性の水は、その著しく高い極性ゆえに、溶解する物質自体も極性が高いことが不可欠であり、中性の水で現像処理が可能な感光性樹脂の例は後述するように限定されている。

#### 【0006】

このような観点から、中性の水のみを溶剤として感光性フィルムを製造し、かつ、中性の水のみで現像可能な感光性樹脂あるいは組成物が待望されてきた。しかしながら、これまでに中性水で現像可能な感光性樹脂は、以下に示すように、限られたものであった。ゼラチン、カゼインあるいはポリビニルアルコールなどの水溶性高分子に重クロム酸塩を添加した感光性樹脂は古くから実用に供されてきたが、重金属イオンを含む上、保存安定性に劣ることから、その利用は限定あるいは除外されるに至っている。同様に、水溶性のジアゾ樹脂を光架橋剤として用い、これを上記と同様な水溶性高分子に添加する感光性樹脂は広く用いられてきた。しかしながら、感光速度が重クロム酸塩系感光性樹脂に比較して低いこと、露光部の着色に伴って光の透過が限定されるために厚膜の感光層には適さないこと、長期にわたる保存安定性に課題が残されていることなどから、その利用範囲

は限定されている。また、エチレン性不飽和化合物と光重合性開始剤とをポリビニルアルコールに乳化し、これに光架橋剤を配合した組成物（特開昭49-121852号、特開昭50-108003号、特開昭59-107343号各公報など）が提案されているが、ポリビニルアルコール自体に架橋構造が形成されないために、耐水性が不十分である。

#### 【0007】

このような諸課題を解決する水溶性感光性高分子として、スチリルピリジニウムに代表される親水性の感光性残基をポリビニルアルコールに結合した材料が提案されている（特開昭55-23163号、特開昭55-62905号、特開昭58-25303号各公報など）。これらは、上記の水現像型感光性樹脂よりも高感度であること、保存安定性に優れていること、などの特徴を活かして、スクリーン製版材料に代表されるパターン形成材料に用いられている。しかしながら、この感光性高分子の水に対する不溶化は、光二量化反応のみによって達成されるために、露光前後で中性水に対する溶解性変化は顕著ではあるものの、親水性に代表される物理的性質は大きな変化を伴うことがない。このため、印刷製版材料に用いる場合には水性インキに対する耐性などに劣るために、種々の添加剤を用いることによって物性向上が工夫されている。たとえば、特開昭55-62446号、特開昭60-10245号、特開昭61-17141号、特開昭56-122784号、特開昭60-10245号各公報などにあるように、水性エマルジョンを添加した組成物が提案されている。しかしながら、依然として十分な耐水性、機械的強度をはじめとする諸物性における課題は残されたままとなっている。

#### 【0008】

そこで、キノンジアジド系レジスト材料や化学増幅型レジスト材料の場合のように、光化学反応、あるいは、光化学反応によって発生する酸の触媒作用によってカルボキシル基やフェノール性水酸基などの酸性基を生成させ、これをアルカリ水溶液への可溶化に活用することが広く採用されている。この方法によれば、アルカリ水溶液による現像処理によってポジ型あるいはネガ型のパターンが形成される（C. P. Wong 編、Polymers for Electroni



c and Photonic Applications, Academic Press, p. 67 (1993) 参照)。しかしながら、これらの構成成分は水に不溶あるいは難溶性であり、有機溶媒の溶液として調製されるために、塗膜の際に有機溶媒が蒸発飛散するという問題がある。また、きわめて大量に生産される写真製版製造工程においては、現像液の廃棄に当たって中和処理することが不可欠である。さらに、露光部に極性の高い酸性基が生成することから、目的によっては、パターンレジスト層の物理的な性質が劣化するという問題も派生する。一方、光化学反応によってアミノ基に代表される塩基性残基を生成させることによって、酸性水によって現像することも提案されているが、この場合もアルカリ現像の場合と同様に、有機溶媒による塗膜工程を含むし、中和処理を避けることは困難である。

#### 【0009】

このように、光酸発生剤を一成分とする感光性組成物においては、通常は、該酸発生剤を溶媒あるいは他の液状成分に溶解することが採用されている。このために、感光性組成物の溶媒および現像溶媒を水に限定するときには、光酸発生剤あるいは、そのための増感剤は水に可溶であることが求められる。特開平9-319080号公報では、ポリビニルアルコールと架橋剤に水溶性光酸発生剤を発生する水現像可能な感光性組成物が提案されている。しかしながら、水溶性酸発生剤の種類は限定されたものであり、また、ここで発生する酸はカルボン酸のために酸強度が低いという問題が残されている。一方、特開平10-62990号公報では、ポリビニルアルコール水溶液中に光カチオン重合開始剤を含む液状エポキシ化合物を水中油型に乳化させて調製する水現像可能なスクリーン印刷用感光性組成物が提案されている。しかしながら、実際には、この組成物には、水溶性の光架橋剤であるジアゾ樹脂や重クロム酸塩を添加したり、あるいは光架橋性のスチルバゾリウム基を導入したポリビニルアルコールが用いられている。これは、光カチオン重合開始剤を含む液状エポキシ樹脂がポリビニルアルコール水溶液中に乳化されているため、この組成物からなる樹脂膜に光照射して発生する酸はエポキシ樹脂のカチオン重合を誘起するものの、エポキシ樹脂と不連続相の状態にあるポリビニルアルコールの水酸基との反応を引き起こしにくいためと思わ

れる。このため、光架橋剤の不存在化では十分な架橋が起こらないという問題があった。

#### 【0010】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、中性水で現像可能な感活性エネルギー線樹脂組成物、該組成物から得られる感活性エネルギー線フィルム及び該フィルムを用いるパターン形成方法を提供することを課題とする。

#### 【0011】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前期課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明によれば、以下に示す中性水で現像可能な活性エネルギー線樹脂組成物、水現像可能な感活性エネルギー線フィルム、パターン形成方法が提供される。

#### 【0012】

(1) 水溶性樹脂の水溶液中に水に不溶性又は難溶性の活性エネルギー線の作用により酸を発生する酸発生剤を微粉状で分散させた分散液に、酸の作用により当該水溶性樹脂を不溶化させる酸反応性不溶化剤を溶解又は分散させることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。

(2) 水溶性樹脂の水溶液中に水に不溶性又は難溶性の活性エネルギー線の作用により酸を発生する酸発生剤及び該酸発生反応を増感する増感剤を微粉状で分散させた分散液に、酸の作用により当該水溶性樹脂を不溶化させる酸反応性不溶化剤を溶解又は分散させることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。

(3) ラジカル重合性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物を溶解又は分散させることを特徴とする前記(1)又は(2)に記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(4) 該酸反応性不溶化剤が、N-メチロール化あるいはN-アルコキシメチル化された含窒素化合物、ヒドロキシメチル化フェノール誘導体又はレゾール樹脂であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の感活性エネルギー

ギー線樹脂組成物。

(5) 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも1つのエポキシ基、オキセタン基、ビニルオキシ基、イソプロペニルオキシ基又はオルトエステル基を有する化合物であることを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(6) 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも1つのホルミル基を有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

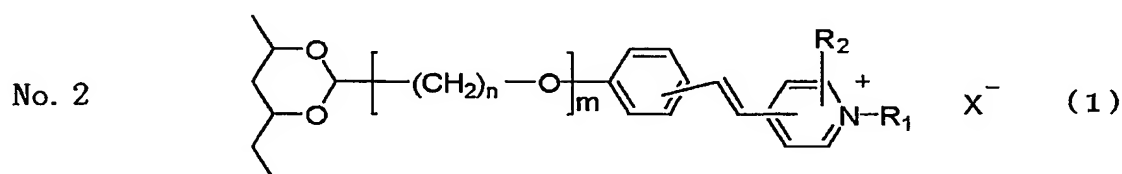
(7) 該酸反応性不溶化剤が、少なくとも1つのアセタール基を有することを特徴とする前記(1)～(3)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(8) 水性樹脂エマルジョンを混合してなることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(9) 前記(1)～(8)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物と水溶性光不溶化樹脂からなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。

(10) 該水溶性光不溶化樹脂が、下記一般式(1)

【化2】



(式中、 $R_1$ は水素原子、アルキル基あるいはアラルキル基を示し、 $R_2$ は水素原子または低級アルキル基を示し、 $X^-$ はハロゲンイオン、リン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオンまたはこれら陰イオンの混合物を示し、 $m$ は0又は1の数を示し、 $n$ は1～6の整数である)

で表されるスチリルピリジニウム基を導入した光架橋性ポリビニルアルコールであることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(11) 該水溶性光不溶化樹脂が、ポリビニルアルコール、カゼインあるいはゼラチンと、水溶性ジアゾ樹脂あるいは重クロム酸塩とからなることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物。

(12) 前記(1)～(11)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂フィルム。

(13) 前記(1)～(11)のいずれかに記載の感活性エネルギー線樹脂組成物をフィルム化してなることを特徴とするスクリーン印刷製版用感活性エネルギー線樹脂フィルム。

(14) 前記(12)又は(13)に記載の感活性エネルギー線樹脂フィルムに活性エネルギー線を照射してから、必要に応じて酸触媒不溶化反応を促進するための加熱処理を施した後に、水により現像することを特徴とするパターン形成方法。

### 【0013】

#### 【発明の実施の形態】

本発明における酸発生剤及び／又は増感剤を微分散するために用いる分散剤としての水溶性樹脂としては、天然高分子、半合成高分子及び合成高分子のいずれも用いることができる（「水溶性高分子の開発技術」、シーエムシー（1999）参照）。天然高分子としては、キチン、キトサン、カゼイン、コラーゲン、卵白、デンプン、カラギーナン、キサンタンガム、デキストラン、プルラン等を挙げることができる。半合成高分子として、ジアルデヒドデンプン、デンプン部分加水分解物、ヒドロキシエチルスターチ、シクロデキストリン、デキストリン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、等を挙げることができる。合成高分子としては、ポリビニルアルコール、部分けん化ポリビニルアルコール、水溶性を損なわない程度にアセタール化されたポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよび共重合体、ポリアクリルアミドおよび共重合体、N-イソプロピルアクリルアミドおよび共重合体、アクリルアミドおよび共重合体、N，N-ジメチルアクリルアミドおよび共重合体、ポリ（N-アセチルビニルアミン）、ポリエチレングリコール、等を挙げることができる。

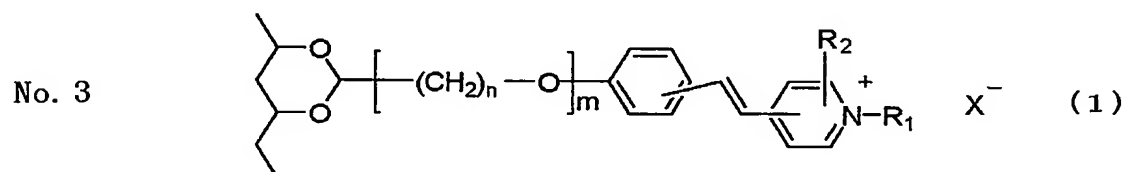
## 【0014】

塩基性残基を有する高分子の場合でも、水溶液のpHを約7に調整すれば酸発生剤からの酸の酸強度を減少することを抑制できるので、本発明に用いることができるが、これらの水溶性高分子鎖には塩基性残基であるアミノ基がないか、あるいは、可能なかぎり少量であることがより好ましい。これらの水溶性高分子は酸反応性不溶化剤と反応するための官能基、たとえば、水酸基などを有することが好ましく、これらの点から、デンプン、ジアルデヒドデンプン、メチルセルコース、ヒドロキシエチルセルコース、ヒドロキシプロピルセルコース、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート共重合体、ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、水溶性N-メチロール化ナイロンなどが好適に用いられる。これらの水溶性高分子は固形の光酸発生剤の分散剤としても機能するので、カチオン残基が導入されていてもよい。

これらの水溶性樹脂は、酸発生剤及び／又は増感剤の微分散液にバインダー樹脂として加えることができる。また、これらの水溶性バインダー樹脂には、ジアゾ樹脂あるいは重クロム酸塩を光架橋剤として併用してもよい。さらにまた、バインダー樹脂としては、特開昭55-23163号、特開昭55-62905号各公報などに記載されている、下記一般式(1)で表されるスチリルピリジニウム基を導入した光架橋性ポリビニルアルコールが好適に用いられる。

## 【0015】

## 【化3】



前記式中、R<sub>1</sub>は水素原子、アルキル基あるいはアラルキル基を示し、R<sub>2</sub>は水素原子または低級アルキル基を示し、X<sup>-</sup>はハロゲンイオン、リン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオンまたはこれら陰イオンの混合物を示し。mは0または1、nは1～6の整数である。

## 【0016】

前記アルキル基  $R_1$  において、その炭素数は 1～6、好ましくは 1～4 である。

前記アラルキル基  $R_1$  において、その炭素数は 7～13、好ましくは 7～10 である。このアラルキル基は、アルキル基を有する各種芳香族化合物（ベンゼン化合物、ナフタレン化合物、アントラセン化合物等）から誘導されたものである。

前記低級アルキル基  $R_2$  において、その炭素数は 1～4、好ましくは 1～2 である。

#### 【0017】

本発明における活性エネルギー線の作用によって酸を発生する酸発生剤としては、化学増幅型フォトレジストや光カチオン重合に利用される化合物が用いられる（有機エレクトロニクス材料研究会編、「イメージング用有機材料」、ぶんしん出版（1993年）、187～192ページ参照）。本発明に用いられる酸発生剤としては、オニウムカチオン化合物、ハロゲン化水素酸を発生する含ハロゲン化合物、スルホン酸を発生するスルホン化合物を挙げることができる。これらはいずれも、水に難溶もしくは不溶である。好適な化合物を例示すれば以下のとおりである。

#### 【0018】

即ち、イオン性酸発生剤としては、ジアゾニウム、アンモニウム、ヨードニウム、スルホニウム、ホスホニウム、フェロセニウムなどのオニウムカチオンの、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 、 $ZnCl_3^-$ 、 $HSO_3^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $AsF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、パーフルオロブタンスルホネート、パーフルオロオクタンスルホネート、カンファースルホネート、ベンゼンスルホネート、p-トルエンスルホネート、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート、シクロヘキシルアミノスルホネート、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $(C_4H_9)_4B^-$ などの塩を挙げることができる。

#### 【0019】

前記オニウムカチオンの具体的な例として、フェニルジアゾニウム、p-メトキシジアゾニウム、 $\alpha$ -ナフチルジアゾニウム、ビフェニルジアゾニウム、ジフ

エニルアミン-4-ジアゾニウム、3-メトキシジフェニルアミン-4-ジアゾニウム、2, 5-ジエトキシ-4-メトキシベンゾイルアミドフェニルジアゾニウム、2, 5-ジプロポキシ-4-(4-トリル)チオフェニルジアゾニウム、4-メトキシジフェニルアミン-4-ジアゾニウム、4-ジアゾジフェニルアミンとホルムアルデヒドとの縮合物、1-メトキシキノリニウム、1-エトキシイソキノリニウム、1-フェナシルピリジニウム、1-ベンジル-4-ベンゾイルピリジニウム、1-ベンジルキノリニウム、N-置換ベンゾチアゾリウム（特開平5-140143号公報参照）等が挙げられる。

### 【0020】

さらに、ベンジルトリフェニルスルホニウム、p-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム、ビス(p-メトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリス(p-メトキシフェニル)スルホニウム、p-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム、ベンジルテトラメチレンスルホニウム、フェナシルテトラメチレンスルホニウム、フェナシルジメチルスルホニウム、p-メトキシフェニルジエチルスルホニウム、ナフチルジアルキルスルホニウム（特開平9-118663号、特開平5-140209号参照）、(2-ナフチルカルボニルメチル)テトラメチレンスルホニウム、(p-ヒドロキシフェニル)ジチメルスルホニウム、(4-ヒドロキシナフチル)-ジメチルスルホニウム、(4, 7-ジヒドロキシナフチル)-1-ジメチルスルホニウム、(4, 8-ジヒドロキシナフチル)-1-ジメチルスルホニウム、ジフェニルヨードニウム、フェニル(4-メトキシフェニル)ヨードニウム、フェニル{4-(tert-ブチル)フェニル}ヨードニウム、4-ビス{4-(tert-ブチル)フェニル}ヨードニウム、ビス(4-ドデシルフェニル)ヨードニウム、(4-メトキシフェニル)(4-オクチルオキシフェニル)ヨードニウム、フェナシルトリフェニルホスホニウム、シアノメチルトリフェニルホスホニウム等が挙げられる。

### 【0021】

ハロゲン化水素酸を発生する酸発生剤を例示すれば、1-メチル-3, 5-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-フェニル-3, 5-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、1-(4-クロロフェニル)-3, 5-ビス

(トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - (4-メトキシフェニル) - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - (4-ブトキシフェニル) - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - (3, 4-メチレンジオキシフェニル) - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - (3, 4-ジメトキシフェニル) - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - (4-メトキシナフチル-1) - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - {2 - (4-メトキシフェニル) エテニル} - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - {2 - (2-メトキシフェニル) エテニル} - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - {2 - (3, 4-ジメトキシフェニル) エテニル} - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - {2 - (3-クロロ-4-メトキシフェニル) エテニル} - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - (ビフェニル-1) - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - (4-ヒドロキシビフェニル-1) - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - (4-メトキシビフェニル-1) - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1 - (4-メチルビフェニル-1) - 3, 5-ビス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1, 3, 5-トリス (トリクロロメチル) - s-トリアジン、1, 3-ジクロロ-4-トリクロロメチルベンゼン、1, 1, 1-トリクロロ- {2, 2-84-クロロフェニル} エタン、フェニルトリブプロモメチルスルホン、1-ケト-4-メチル-4-トリクロロメチル-2, 5-ジクロヘキサジエン、2-トリブプロモキノリン、1-ケト-2, 3-ベンゾ-4, 4, 5, 6-テトラクロロヘキサエン-5、が挙げられる。

### 【0022】

スルホン酸を発生する酸発生剤としては、2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、1 - (p-トルエンスルホンニルオキシイミノ) - 1-フェニルエタンニトリル、1 - (p-トルエンスルホンニルオキシイミノ) - 1-フェニルエタンニトリル、ベンゾイン p-トルエンスルホネート、2-p-トルエンスルホンニルオキシ-2-ベンゾイルプロパン、p-ニトロベンジル 9, 10-ジメトキシアントラセン-2-スル



ホネート、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシジフェニルマレイミド、N-p-トルエンスルホニルオキシサクシンイミド、N-カンファースルホニルオキシサクシンイミド、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシサクシンイミド、N-パーフルオロブタンスルホニルオキシサクシンイミド、N-p-トルエンスルホニルオキシフタルイミド、N-カンファースルホニルオキシフタルイミド、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシフタルイミド、N-パーフルオロブタンスルホニルオキシフタルイミド、N-p-トルエンスルホニルオキシ-1, 8-ナフタレンカルボキシイミド、N-カンファースルホニルオキシ-1, 8-ナフタレンカルボキシイミド、N-トリフルオロメタンスルホニルオキシ-1, 8-ナフタレンカルボキシイミド、N-パーフルオロブタンスルホニルオキシ-1, 8-ナフタレンカルボキシイミド、1, 2, 3-トリス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン、ビス (フェニルスルホン)、ビス (フェニルスルホニル) メタン、などを挙げることができる。

#### 【0023】

前記した酸発生剤は、水に難溶性あるいは不溶性であり、水溶性樹脂水溶液中で微粉状に固形分散して用いる。このため、活性エネルギー線により発生する酸は水溶性樹脂内に容易に拡散するため、酸反応性不溶化剤と水溶性樹脂との酸触媒反応を起こしやすく、効率よく樹脂の不溶化が進行することになる。

#### 【0024】

以上に例示した酸発生剤は、単独で活性エネルギー線的作用により対応する酸を発生するが、本発明においては、スペクトル増感剤の共存下で増感剤が吸収する光を照射することによって酸を発生させることができる。本発明に用いられるスペクトル増感剤は水に難溶もしくは不溶性であることが望ましく、これを上記酸発生剤とともに、微粒子状に固形分散させることによって目的を達成することができる。酸発生剤のみならず、増感剤も固形分散状態にもかかわらず、効率よく増感酸発生反応起こって不溶化することは予想外のことであった。

本発明に用いられる増感剤としては、上記に例示した酸発生剤が電子受容体として機能することから、特開昭54-151024号、特開昭58-40302号、特開昭60-76740号、特開昭60-78443号、特開昭60-88

005号、特開昭60-112802号、特開昭61-97650号、特開昭61-180359号、特開昭62-161820号、特開昭63-243102号の各公報などに記載されているように、電子供与性化合物であることが望ましい。このような特性を持つ本発明に好適な増感剤としては、芳香族多環化合物、ポルフィリン化合物、フタロシアニン化合物、ポリメチン色素化合物、メロシアニン化合物、クマリン化合物、チオピリリウム化合物、ピリリウム化合物、p-ジアルキルアミノスチリル化合物、チオキサントニン化合物等を挙げることができるが、これに限定されるものではない。これらの多くは、大河、平嶋、松岡、北尾編集、「色素ハンドブック」（講談社）、社団法人色材協会編集、「色材工学ハンドブック」、朝倉書店（1989年発行）、林原生物化学研究所感光色素研究所「Dye Catalogue」などに掲載されている。

#### 【0025】

芳香族多環化合物としては、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、アントラセン、テトラセン、クリセン、ペンタセン、ピセン、コロネン、ヘキサセン、オバレン等の炭化水素からなる基本骨格を有するものを挙げることができる。また、酸素原子、窒素原子、イオウ原子を構成原子とするベンゾフラン、ジベンゾフラン、インドール、カルバゾール、ベンゾチオフェン、ジベンゾチオフェン、等の芳香族複素5員環多環化合物も挙げることができる。芳香族複素6員環多環化合物の基本骨格としては、 $\alpha$ -ベンゾピロン、 $\beta$ -ベンゾピロン、 $\alpha$ -チアベンゾピロン、 $\beta$ -チアベンゾピロン、フラボン、キサントン、チオキサントン、フェノキサジン、フェノチアジン、などを挙げることができる。さらに、これらの基本骨格は、少なくとも一つのアルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルチオ基などの電子供与性基で置換されていてもよい。置換された芳香族多環化合物からなる増感剤を例示すれば、1-メトキシナフタレン、1,4-ジメチルナフタレン、1,8-ジメチルナフタレン、9,10-ジメチルフェナントレン、9-メチルアントラセン、9,10-ジメチルアントラセン、9,10-ジフェニルアントラセン、9,10-ビス（フェニルエチニル）アントラセン、1,8-ジメチル-9,10-ビス（フェニルエチニル）アントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジ

プロポキシアントラセン、9, 10-ジブトキシアントラセン、1-メチルピレン等を挙げることができる。多環複素環化合物の置換体としては、N-メチルカルバゾール、N-エチルカルバゾール、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、等をあげることができる。

#### 【0026】

ポルフィリン化合物としては、テトラフェニルポルフィン、オクタエチルポルフィン、メソポルフィリン、プロトポルフィリン、ヘマトポルフィリン、クロリン、テトラベンゾポルフィン、フェニル置換テトラベンゾポルフィン等の基本骨格からなる化合物及びこれらのマグネシウム錯体、亜鉛錯体、さらには、クロロフィルを挙げることができる。

#### 【0027】

フタロシアニン化合物としては、ナフトシアニン化合物をも含むものであって、それらの基本骨格に少なくとも一つのアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、ハロゲン基等の置換基が導入されていてもよい。さらに、中心金属として、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、アルミニウム、が特に好ましい。

#### 【0028】

ポリメチン色素化合物は、窒素原子、酸素原子、イオウ原子などを含む複素環がポリメチンによって連結された構造を持つシアニン系あるいはメロシアニン系などを用いることができる。たとえば、大河原信、北尾悌次郎、平岡恒亮、松岡賢編、「色素ハンドブック」、講談社サイエンティフィク（1986年）、382～417ページに記載の色素化合物を挙げることができる。具体的には、キノリン環からなるシアニン系、インドール環からなるインドシアニン系、ベンゾチアゾール環からなるチオシアニン系、イミノシクロヘキサジエン環からなるポリメチン系のほかに、ベンゾオキサゾール系、ピリリウム系、チアピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系などを例示することができる。

#### 【0029】

クマリン化合物としては、大河原信、北尾悌次郎、平岡恒亮、松岡賢編、「色素ハンドブック」、講談社サイエンティフィク（1986年）、432～438

ページに記載のモノクマリン化合物および 3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジブチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-(ジオクチルアミノ)クマリン、3-(2-ベンゾイミダゾリル)-7-(ジエチルアミノ)クマリン、10-(2-ベンゾチアゾリル)-2, 3, 6, 7-テトラヒドロ-1, 1, 7, 7-テトラメチル-1H, 5H, 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-i j]キノリジン-11-オン、3, 3-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3, 3-カルボニルビス(7-ジブチルアミノクマリン)などを挙げるができる。

### 【0030】

p-ジアルキルアミノスチリル化合物としては、4-ジエチルアミノベンジリデンアセトフェノン、4-ジエチルアミノベンジリデン(p-メトキシ)アセトフェノン、4-ジエチルアミノベンジリデンマロンジニトリル、4-ジメチルアミノベンジリデンアセト酢酸エチルエステル、4-ジメチルアミノベンジリデンマロン酸ジエチルエステル、4-ジメチルアミノベンジリデン- $\alpha$ -シアノアセトフェノン、2, 6-ビス(4-ジメチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、4-ジメチルアミノシンナミリデンアセトフェノン、4-ジメチルアミノシンナミリデンマロンジニトリル、4-ジメチルアミノシンナミリデンシアノ酢酸エチルエステル、4-ジメチルアミノシンナミリデンマロン酸ジエチルエステル、4-ジメチルアミノシンナミリデン- $\alpha$ -シアノアセトフェノン、4-ジメチルアミノシンナミリデン-ビス(4-ジメチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、などを挙げるができる。

### 【0031】

これらのスペクトル増感剤の吸収波長は、紫外線から赤外線に至る幅広い領域にわたるものであり、これらを単独のみならず、二つ以上の増感剤を混合して広範囲の波長領域の光を効率よく吸収して、酸を発生させることができる。

### 【0032】

本発明における酸反応性不溶化剤とは、活性エネルギー線の作用によって発生する酸の触媒作用により、脱水縮合反応、付加反応、カチオン重合反応、などを

起こして架橋や高分子化などをもたらし、組成物中の水溶性樹脂を不溶化させる化合物を意味する。とくに、本発明で用いる水溶性樹脂の主鎖もしくは側鎖部位と酸触媒的に結合することが好ましい。また、これらの不溶化剤は、水に可溶であってもよいし、難溶性あるいは不溶性であってもよい。難溶性や不溶性の場合には、これらを分散させて用いることができる。また、以下に例示する不溶化剤を単独のみならず、二種類以上の混合物として用いることもできる。

#### 【0033】

水溶性樹脂であるポリビニルアルコール、セルロース誘導体、デンプンなどの多糖類およびその誘導体、N-メチロール化ナイロンなどが有するアルコール性水酸基と脱水縮合反応を起こす不溶化剤としては、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチル化尿素、N-ヒドロキシメチル化マロンアミド、N-ヒドロキシメチル化フタルアミド、ヘキサヒドロキシメチル化メラミン、p-ヒドロキシメチルフェノール、o-ヒドロキシメチルフェノール、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-p-クレゾール、レゾール樹脂などを挙げることができる。さらには、これらのヒドロキシメチル基に代わって、炭素数1~6のアルコキシメチル基で置換された誘導体を用いてもよい。

#### 【0034】

水溶性樹脂であるポリビニルアルコール、セルロース誘導体、デンプンなどの多糖類およびその誘導体が有するアルコール性水酸基と付加反応を起こす好適な不溶化剤としては、少なくとも一つのエポキシ基、オキセタン基を有する化合物を用いることができる。とくにこれらの化合物は、カチオン重合をも起こすので、とくに、好ましい。2つ以上のグリシジル型エポキシ基を有する不溶化剤としては、たとえば、ナガセケムテックス株式会社カタログ記載のデナコールシリーズであるEX-611、EX-612、EX-614、EX-614B、EX-614、EX-622、EX-512、EX-521、EX-411、EX-421、EX-313、EX-314、EX-321、EX-201、EX-211、EX-212、EX-252、EX-810、EX-811、EX-850、EX-851、EX-821、EX-830、EX-832、EX-841、EX-861、EX-911、EX-941、EX-920、EX-721、E

X-221、EM-150、EM-101、EM-103、東都化成株式会社カタログ記載のYD-115、YD-115G、YD-115CA、YD-118T、YD-127、共栄社化学株式会社カタログ記載のエポライトシリーズである40E、100E、200E、400E、70P、200P、400P、1500NP、1600、80MF、100MF、4000、3002、1500、などを挙げることができる。さらには、脂環式エポキシ化合物としては、ダイセル化学工業株式会社カタログ記載のセロキサイド2021、セロキサイド2080、セロキサイド3000、エポリッドGT300、エポリッドGT400、エポリッドD-100ET、エポリッドD-100OT、エポリッドD-100DT、エポリッドD-100ST、エポリッドD-200HD、エポリッドD-200E、エポリッドD-204P、エポリッドD-210P、エポリッドD-210P、エポリッドPB3600、エポリッドPB4700などを挙げることができる。

#### 【0035】

単官能性エポキシ化合物としては、ナガセケムテックス株式会社カタログ記載のデナコールシリーズであるEX-111、EX-121、EX-141、EX-145、EX-146、EX-171、EX-192、EX-111、EX-147、共栄社化学株式会社カタログ記載のエポライトシリーズであるM-1230、EHDG-L、100MFを挙げることができる。これらを反応性希釈剤として用いれば、高粘度あるいは固形のエポキシ樹脂を用いることができる。たとえば、東都化成株式会社カタログ記載のBPF型エポキシ樹脂、BPA型エポキシ樹脂、BPF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、可撓性エポキシ樹脂、油化シェルエポキシ（株）カタログ記載のエピコート基本固形タイプ、エピコートビスF固形タイプ、ダイセル化学工業株式会社カタログ記載のEHPE脂環式固形エポキシ樹脂、などを用いることができる。

#### 【0036】

オキセタン化合物としては、J. V. Crivello and H. Sasaki, J. M. S. Pure Appl. Chem., A30 (2&3), 189 (1993) あるいはJ. H. Sasaki and V. Crivello

o, J. M. S. Pure Appl. Chem., A30 (2&3), 915 (1993) に記載の化合物が挙げられる。たとえば、東亜合成株式会社の OXT-101、OXT-121、OXT-211、OXT-221、OXT-212、OXT-611、などを挙げるができる。これらのオキセタン化合物を上記のエポキシ化合物と混合して用いることができる。

#### 【0037】

カチオン重合を起こす不溶化剤としては、これらのエポキシ基やオキセタン基以外に、ビニルエーテル基、プロペニルエーテル基、環状オルソエステル基を有するモノマーをも用いることができる。ビニルエーテルとしては、ブタンジオールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、ブタンジオールモノニビルエーテルなどを挙げることができる。

#### 【0038】

本発明の組成物においては、水溶性樹脂としてポリビニルアルコールを用いる場合には、酸反応性不溶化剤として、ホルミル基あるいはアセタール基を少なくとも1つ、より好ましくは2つ以上有する化合物を用いることができる。発生する酸を触媒としてポリビニルアルコール鎖にアセタール化が起こり、水溶性が消失する。ホルミル基を有する化合物としては、サリチルアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、テレフタルアルデヒド、テレフタルアルデヒドビスジエチルアセタール、テレフタルアルデヒドビスエチレンアセタール、テレフタルアルデヒドビストリメチレンアセタール、グルタルアルデヒドビスジエチルアセタール、グルタルアルデヒドビスエチレンアセタールなどを用いることができる。

#### 【0039】

本発明の感光性組成物には、光活性なエチレン不飽和結合を少なくとも一つ有する化合物を溶解又は分散させてもよい。これは、本発明に用いられる光酸発生剤の分解によって、酸のみならずラジカル種も併発するために、ラジカル重合開

始能を持つからである。本発明で用いられる光活性なエチレン性不飽和化合物としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、アリル基、などのラジカル重合性不飽和結合を少なくとも一つ持つものであり、エチレン不飽和化合物としては、分子量が10000以下であるようなプレポリマーあるいはオリゴマーも含まれる。

#### 【0040】

このような不飽和化合物としては、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリアリルイソシアヌレート、ラウリル（メタ）アクリレート、メトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、ヘキシルジグリコール（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチレンエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、フェニルグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、テレフタル酸ジグリシジルエーテル（メタ）アクリレート、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートとの反応生成物、フェニルイソシアヌレートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応生成物、マレイン酸グリコールエステルなどのエチレン性不飽和結合を持つ分子量10000以下の不飽和ポリエステル、が挙げられる。

#### 【0041】

これらの光活性不飽和化合物は、単独あるいは2種以上併用して、水溶性樹脂1部に対して、0.5～5部、好ましくは0.1部～3部である。

これらのラジカル重合性化合物は、光酸発生剤単独あるいは増感剤の共存下で光照射することにより、酸のみならずラジカル種も発生するために、重合反応が起こって不溶化する。さらに光ラジカル反応を促進するために、公知の光ラジカ



ル重合開始剤を平行することができる。

#### 【0042】

つぎに、以上の構成成分を水溶性樹脂水溶液中に分散させ、本発明の組成物を得る方法について説明する。

本発明に用いられる酸発生剤及び必要に応じて混合して用いられる増感剤は水に難溶性あるいは不溶性であり、これらをあらかじめかなり細かく粉砕し、さらに微粉末に粉砕してから水溶性樹脂水溶液に分散するか、もしくは水溶性樹脂の水溶液中で粉砕微粉化して固形状態で微分散した懸濁液とする。本発明の組成物は水懸濁液として用いるので、酸発生剤及び／又は増感剤を水中で微分散することが好ましい。このための分散剤としては、水溶性樹脂が好適に用いられるが、界面活性剤等を併用することもできる。

以上のように、本発明においては、光酸発生剤を固体状態で水中に微粉末状に分散することを特徴とする。このために、塗料、顔料、インキ、ペイント、各種コーティング、電子材料、磁気材料、医薬、農薬、化粧品、食品などの製造に用いられる、公知の微粉砕、微分散法及びそのための装置類を用いることができる。

#### 【0043】

これらの方法あるいは装置類は、たとえば、釣谷泰一、小石真純、「工業分散技術」、日刊工業新聞社（1985）、森山登、「分散・凝集の化学」、産業図書（1995）、p. 150～154、化学工学会編、「微粒子制御」、槇書店（1996）、p. 1～14、加工技術研究会編集、「コーティング」、加工技術研究会（2002年）、p. 84～139、などに記載されている。すなわち、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ビーズミル、三本ロールミルなどのほかに、ニーダー、エクストルーダー、ハイスピードディスパーサーなどの装置単独もしくは、これらを組み合わせて用いればよい。酸発生剤及び／又は増感剤の乾式微粉砕の場合には、微粉砕化された粉体を水溶性樹脂の水溶液中に分散させるが、このとき、水溶性樹脂自体が分散剤となる。あるいは、低分子系あるいは高分子系界面活性剤を分散剤として添加することもできる。湿式微粉砕の場合には、水溶性樹脂の水溶液中で粉砕微分散を行うので、得られる懸濁液そのもの

から感光性組成物を容易に調製することができる。このときも分散を効率よく行うために、界面活性剤を添加することができる。

#### 【0044】

光酸発生剤とともにスペクトル増感剤を共存させる乾式あるいは湿式微粉碎にあたって、以下のそれぞれの方法を採用することができる。

第1の方法は、光酸発生剤及び増感剤の固体を一緒にして水溶性樹脂の水溶液中に微粉末化して分散するものである。すなわち、光酸発生剤及び増感剤を混合した状態で乾式あるいは湿式による微粉碎処理を施す。

第2の方法は、酸増殖剤および増感剤の混合物を有機溶媒に溶解してから、この溶液から溶媒を除去しながら、あるいは、溶媒を除去した後に水溶性樹脂水溶液中に微分散する。

第3の方法は、酸増殖剤及び増感剤それぞれの固体を個別に水溶性樹脂の水溶液中に微粉末に分散させた後に、これらを混合する。

#### 【0045】

さらには、酸発生剤及び／又は増感剤を微分散する方法として、特開平6-79168号あるいは特開2001-262137号の各公報に記載してある方法に準じて、それらを有機溶媒に溶解した溶液を水溶性樹脂の水溶液に滴下してもよい。

#### 【0046】

光酸発生剤を固形のまま微分散し、このものに活性エネルギー線を照射するときには酸が発生することは予期されたが、光酸発生剤および増感剤がともに固形状態にあるにもかかわらず、増感酸発生反応が起こることは予想外のことであった。つまり、一般的に、増感反応である電子移動反応あるいはエネルギー移動が起こるためには、電子移動あるいは励起エネルギーの供与分子（ドナー分子と略す）と電子あるいは励起エネルギーの受容分子（アクセプター分子と略す）との分子間距離は10数オングストローム以内にあることが必要とされている。このため、ドナー分子とアクセプター分子を同一分子内に結合させたり、両者を一定以上の濃度分子状に溶解することが行われてきた。しかるに、光酸発生剤及び増感剤がともに水に難溶性あるいは不溶性のために、それぞれ本発明の組成物中に

固体として分散状態で存在しているにもかかわらず、効率よく増感反応が起こり、その結果として、高感度の感光速度が得られることは驚くべきことであった。これは、混合微分散の過程で共晶を形成するか、あるいは、製膜過程で酸発生剤および増感剤が酸反応性不溶化剤および水溶性樹脂とともに固溶体を形成するためと思われる。

#### 【0047】

微分散される酸発生剤及び／又は増感剤の粒径は、分散の方法、目的によって異なるが、平均粒径は $1.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.8\mu\text{m}$ 以下である。分散された酸発生剤及び／又は増感剤の粒径には分布があるので、平均粒径が、たとえば、 $1.0\mu\text{m}$ であっても、より小さな粒径の粉体が共存するので、感光性を示すことになる。また、光酸発生剤および／または増感剤を水溶性樹脂の水溶液中に十分に粉碎微分散させた後に、遠心分離、あるいはガラスフィルター、メンブランフィルターなどによる濾過などによって大きな粒径の酸発生剤あるいは増感剤の粒子を除去してもよい。特開平60-129707号公報に記載されているように、ある粒径以上の顔料粒子を除去することによって透明な着色材料が得られることが知られており、本発明の場合にも、大きな粒径の光酸発生剤や増感剤を除去することによって、光散乱の効果が著しく低減された感光性組成物とすることができる。

#### 【0048】

このような水溶性樹脂水溶液に酸発生剤及び／又は増感剤を微分散する際または微分散後に、消泡剤を添加することが望ましい。本発明の感光性組成物に適した消泡剤としては、佐々木恒孝監修、「消泡剤の応用」、シーエムシー（1991）に記載されているように、シリコーン系消泡剤の他に、アルコール系、エーテル系、金属石鹸系、エステル系、高級脂肪酸系などの消泡剤を用いることができる。

#### 【0049】

こうして得られる組成物に水溶性のバインダー樹脂を添加して、感光性組成物の粘度などの特性を制御するとともに、感光性皮膜と機械的強度、感度、耐水性、などの特性を向上させることができる。このためのバインダー樹脂としては、

分散剤として用いる水溶性樹脂を用いることができるが、重合度がより高いことが好ましい。

#### 【0050】

本発明の感光性組成物における組成としては、分散剤およびバインダー樹脂としての水溶性樹脂100部に対して、酸反応性不溶化剤は5～1000部、好ましくは10～500部、酸反応性不溶化剤100部に対して、酸発生剤は1～1000部、好ましくは5～50部、酸発生剤100部に対して、増感剤は5～100部、好ましくは10～50部であり、水100部に対するこれらの総量は5～400部、好ましくは10～200部である。酸発生剤及び酸反応性不溶化剤の添加量がこの範囲未満であれば、十分な光不溶化が起こらないし、これより多く添加しても光不溶化の速度が変わることがない。また、増感剤がこの範囲未満では、十分な増感効果が得られないし、この範囲より多く添加しても、増感速度が向上することはなく、むしろ光透過率が低減するために、好ましくない。

#### 【0051】

本発明の感光性組成物には、微分散された酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化チタン、亜鉛華、などの体質顔料を添加することができる。さらには、酸発生剤に対して増感効果を示さない有機顔料、たとえば、フタロシアニンの銅、ニッケル、鉄、などの錯体を添加することができる。

#### 【0052】

本発明の感光性組成物には、疎水性重合体粒子からなる分散質を含有する重合体水性樹脂エマルジョンを添加することができる。このような水性樹脂エマルジョンを構成する疎水性重合体としては、ポリ酢酸ビニル、ポリ酢酸ビニル／エチレン重合体、ポリ酢酸ビニル／アクリルエステル重合体、スチレン／ブタジエン共重合体、メタクリル酸メチル／ブタジエン共重合体、アクリロニトリル／ブタジエン共重合体、クロロプレン共重合体、イソプレン共重合体、ポリ（メタ）アクリル樹脂、ポリウレタン、ポリエステル樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、シリコーン樹脂、ポリエチレン、フッ素樹脂、などを用いることができる。これらの樹脂エマルジョンは水溶性樹脂1部に対して、0.05～5部、好ましくは0.1部～3部である。

## 【0053】

本発明の感光性組成物は、すべての基材、たとえば、木、織物、紙、セラミックス、ガラス、ポリエステル、ポリオレフィン、酢酸セルロース、ポリイミド、エポキシ樹脂のような合成樹脂、ガラス繊維強化樹脂、アルミニウム、銅、ニッケル、鉄、亜鉛、マグネシウム、コバルトのような金属、シリコン、ガリウムヒ素ゲルマニウムなどの半導体材料、窒化ケイ素、酸化ケイ素などの絶縁材料の上に塗膜（樹脂フィルム）を形成するために適している。塗膜形成能を向上するために、とくに合成樹脂の場合にあらかじめ親水処理を施すことが望ましい。これらの基材の上に形成した本発明の感光性組成物からなる塗膜に光照射することによって、パターンあるいは保護層が形成される。

## 【0054】

基材表面への塗布は、均一な塗膜が形成される公知の方法によっておこなわれる。すなわち、回転塗布、ブラッシング、噴霧、リバースロール塗布、浸漬塗布、ドクターナイフ塗布及びカーテン塗布、それぞれ方法である。膜厚は目的、基材の種類および微分散された酸発生剤あるいは増感剤の粒径に依存するが、 $0.1\mu\text{m}$ から $1000\mu\text{m}$ までの広範囲の平均膜厚として用いることができる。

## 【0055】

基材上に塗布された感光性組成物は、水を蒸発させた後に露光する。感光波長領域は、酸発生剤の種類とともに増感剤によって決定される。とくに、広範囲の増感剤を使用することができるので、光の波長範囲としては、遠紫外線から赤外線領域にわたる。光源としては、水源低圧灯、水銀高圧灯、水銀超高圧灯、キセノン灯、水銀-キセノン灯、ハロゲン灯、蛍光灯などの他に、紫外線、可視光線、赤外線を発振する各種レーザ光源が好適に用いられる。露光はフォトマスクを通して行ってもよいし、又は、感光フィルム上にレーザビームで直接書き込むことにより行うことができる。さらには、電子線やX線などの高エネルギー線の活性エネルギーによる露光も可能であることはいうまでもない。

## 【0056】

露光を施した感光フィルムは水に不溶化となるが、不溶化を促進するために露光後に加熱処理を施してもよい。加熱温度は基材の種類に依存するが、室温から

250℃、好ましくは室温から150℃の範囲である。加熱時間は感光性組成物の種類、加熱温度によるが、30秒～60分程度である。

露光及び必要に応じて加熱処理を施したフィルムは中性の水で現像される。感光フィルムを水中に浸漬して未露光部を溶解除去したり、スプレイガンからの水流によって未露光部を除去して現像が達成される。

#### 【0057】

本発明の感光性組成物を常法に従いスクリーンに塗布し、乾燥した後、露光、現像することによってスクリーン印刷版を製造することが出来る。あるいは、公知に方法に従って、プラスチックフィルム上に感光性樹脂組成物を塗布して乾燥し、スクリーン製版用既感光性フィルムとし、該フィルムをスクリーン版面に水等を用いて貼り付けて乾燥後、プラスチックフィルムを除去してから露光、現像してスクリーン印刷版を製造することも出来る。

#### 【0058】

さらに、本発明の感活性エネルギー線組成物を水性コーティング材料として基材表面に塗布し、これに紫外線、可視光、近赤外線、電子線を照射することによって、表面硬化を行うこともできる。

#### 【0059】

##### 【発明の効果】

本発明による活性エネルギー線樹脂組成物、該組成物から得られる感活性エネルギー線樹脂フィルム及びそれを用いるパターン形成方法は以上のような構成からなるので、以下のような効果を有する。

(1) 感活性エネルギー線樹脂組成物の調製及び現像処理には水のみを溶剤として用いるので、作業環境の安全性、火災予防、公害防止などに適している。

(2) 酸発生剤は光のみならず、電子線やX線のような活性エネルギー線の作用によって酸を発生するので、感光性のみならず、電子線やX線に感応する組成物が製造できる。

(3) 多様な増感剤を併用することができるので、遠紫外線から近赤外線領域にわたる広範な波長領域に感光する組成物を与える。

(4) 当該組成物をフィルムあるいはスクリーン基材に塗布して感活性エネルギー

一線樹脂皮膜とし、長期保存が可能な感光性フィルムとすることができる。

(5) 水に難溶性あるいは不溶性の光酸発生剤あるいは増感剤の粒径を十分に小さく制御することによって、高解像性のパターンを得ることができる。

(6) 光照射あるいは電子線照射による表面硬化コーティング剤を与える。

(7) 本発明の感活性エネルギー線樹脂組成物及びそれからのフィルムは、スクリーン印刷製版等の印刷分野において有利に用いられる他、塗料組成物や接着剤組成物等としても有利に用いることができる。

#### 【0060】

##### 【実施例】

本発明を、以下に実施例によってさらに詳細に説明する。

#### 【0061】

##### 実施例 1～12

(光酸発生剤および増感剤の分散液の調製)

光酸発生剤分散液は、ドイツ・フリッチュ社製 P-7 型遊星型微粒粉碎機およびステンレススチール製またはジルコニア製 45 mL 粉碎容器を用いて以下のようにして調製した。

分散剤としての日本合成化学製ポリビニルアルコール (PVA) を水に溶解して 15 重量%水溶液を調製し、この水溶液 15 mL および光酸発生剤及び／又は増感剤を粉碎容器に入れてから、粉碎容器と同じ材質からなる  $\Phi = 5/32$  インチのステンレススチール製またはジルコニア製粉碎ビーズ約 15 mL を加え、さらに消泡剤 (共栄社製アクアレン 1488) を添加した。この容器を密閉後、回転数 500 rpm で 5 分間ずつ回転方向を反転させて計 4 回粉碎処理を行った。ついで、粉碎ビーズを濾過して除去し、感光性分散液を得た。調製した感光性分散液を表 1 に示す。こうして得られた微粒子の平均粒径は、0.51～0.72  $\mu\text{m}$  であった。

#### 【0062】

【表 1】

(表 1)

## 光酸発生剤および増感剤の分散液の調製

| 実施例 | 分散剤:<br>PVA 溶液 | 光酸発生剤及び添加量  | 増感剤及び添加量   |
|-----|----------------|---|--|
| 1   | 10 重量部         | トリブ <sup>ロ</sup> メチルフェニルスルホン:<br>4 重量部                                      |  |
| 2   | 10 重量部         | ヒ <sup>ス</sup> (tert-フェニル)ヨート <sup>ニウ</sup><br>ムヘキサフルオロホスフェート:<br>4 重量部     |  |
| 3   | 10 重量部         | 3-メトキシフェニルアミノ-4-ジ <sup>ア</sup><br>ゾ <sup>ニウ</sup> ムヘキサフルオロホスフェート:<br>4 重量部  |  |
| 4   | 10 重量部         | 2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-<br>ヒ <sup>ス</sup> トリクロロメチルトリアジン:<br>4 重量部              |  |
| 5   | 10 重量部         | 2-{2-(p-メトキシフェニル)エテ<br>ル}-4, 6-ヒ <sup>ス</sup> トリクロロメチルト<br>リアジン: 4 重量部      |  |
| 6   | 10 重量部         | ジ <sup>メチル</sup> フェナシルスルホニウムテトラ<br>(ペンタフルオロフェニル)ホ <sup>レ</sup> ート:<br>4 重量部 |  |
| 7   | 10 重量部         |   | 2-クロロチオキサントン: 1 部  |
| 8   | 10 重量部         | トリブ <sup>ロ</sup> メチルフェニルスルホン:<br>4 重量部                                      | 9, 10-ジ <sup>エ</sup> トキシアントラセン:<br>1 重量部                                     |
| 9   | 10 重量部         | トリブ <sup>ロ</sup> メチルフェニルスルホン:<br>4 重量部                                      | ヒ <sup>ス</sup> (p-ジ <sup>エチル</sup> アミノ)ベンゾ <sup>フ</sup><br>フェノン: 1 重量部       |
| 10  | 10 重量部         | トリブ <sup>ロ</sup> メチルフェニルスルホン:<br>4 重量部                                      | 3, 3-カルボ <sup>ニル</sup> ヒ <sup>ス</sup> (7-ジ <sup>エチ</sup><br>ルアミノカマリン): 1 重量部 |
| 11  | 10 重量部         | トリブ <sup>ロ</sup> メチルフェニルスルホン:<br>4 重量部                                      | 2-クロロチオキサントン:<br>1 重量部   |
| 12  | 10 重量部         | ヒ <sup>ス</sup> (tert-フェニル)ヨート <sup>ニウ</sup><br>ムヘキサフルオロホスフェート:<br>4 重量部     | 3, 3-カルボ <sup>ニル</sup> ヒ <sup>ス</sup> (7-ジ <sup>エチ</sup><br>ルアミノカマリン): 1 重量部 |

【0063】

実施例 13～56

(感光性組成物の調製)

実施例 1～12 で調製した光酸発生剤あるいは増感剤分散液を攪拌しながら、  
酸反応性不溶化剤及び水溶性バインダー樹脂の水溶液を加えた。酸反応性不溶化



剤としては、総研化学（株）製N-メチロールアクリルアミド、住友化学工業（株）製メチロールメラミンM-3、群栄化学工業（株）製レゾール樹脂レジトップPL-4668、（株）サンベーク製メチロール化尿素ユーロイド120、ナガセケミテックス（株）製エポキシ化合物EX-211またはEX-321、東亜合成（株）製オキセタン化合物OXT-121を用いた。アクリルモノマーとしては、エチレングリコールジアクリレート及び日本化薬（株）製PET-30を用いた。バインダー樹脂としては、クラレ（株）製K-217の15重量%水溶液および1.4モル%のスチルバゾリウム基で置換されたポリビニルアルコール（PVA-SbQ）の10重量%水溶液を用いた。樹脂エマルジョンとしては、クラリアントポリマー（株）製HA-10を用いた。これらの感光性組成物に大日精化工業（株）製FL-GBブルーを添加した。このようにして得た感光性組成物を表2～表5に示す。

【0064】

【表 2】

(表 2)

## 感光性組成物の調製

| 実施例 | 光酸発生分散液                                    | 酸反応性<br>不溶化剤                   | バインダー樹脂                |
|-----|--|--------------------------------|------------------------|
| 13  | 実施例 1 の試料:<br>1 重量部<br>実施例 7 の試料:<br>1 重量部 | N-メチロールアクリル<br>アミド:<br>1.5 重量部 | K-217 水溶液:<br>100 重量部  |
| 14  | 実施例 1 の試料:<br>1 重量部<br>実施例 7 の試料:<br>1 重量部 | メチロールメラミン:<br>1.5 重量部          | K-217 水溶液:<br>100 重量部  |
| 15  | 実施例 1 の試料:<br>1 重量部<br>実施例 7 の試料:<br>1 重量部 | メチロール化尿素:<br>1.5 重量部           | K-217 水溶液:<br>100 重量部  |
| 16  | 実施例 1 の試料:<br>1 重量部<br>実施例 7 の試料:<br>1 重量部 | レゾール樹脂:<br>1.5 重量部             | K-217 水溶液:<br>100 重量部  |
| 17  | 実施例 1 の試料:<br>1 重量部<br>実施例 7 の試料:<br>1 重量部 | N-メチロールアクリルア<br>ミド:<br>1.5 重量部 | PVA-SbQ 水溶液:<br>10 重量部 |
| 18  | 実施例 2 の試料:<br>1 重量部<br>実施例 7 の試料:<br>1 重量部 | N-メチロールアクリルア<br>ミド:<br>1.5 重量部 | K-217 水溶液:<br>100 重量部  |
| 19  | 実施例 2 の試料:<br>1 重量部<br>実施例 7 の試料:<br>1 重量部 | メチロール化尿素:<br>1.5 重量部           | K-217 水溶液:<br>100 重量部  |
| 20  | 実施例 2 の試料:<br>1 重量部<br>実施例 7 の試料:<br>1 重量部 | レゾール樹脂:<br>1.5 重量部             | K-217 水溶液:<br>100 重量部  |

【0065】

【表 3】

(表 3)

## 感光性組成物の調製

| 実施例 | 光酸発生分散液                                    | 酸反応性不溶化剤   | バインダー樹脂               |
|-----|--|--|-----------------------|
| 21  | 実施例 2 の試料:<br>1 重量部<br>実施例 7 の試料:<br>1 重量部 | エポキシ化合物:<br>40 重量部<br>オキサロン化合物:<br>10 重量部                          | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 22  | 実施例 3 の試料:<br>1 重量部                        | N-メチロールアクリルアミド:<br>1.5 重量部   | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 23  | 実施例 3 の試料:<br>1 重量部                        | メチロールメラミン:<br>1.5 重量部  | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 24  | 実施例 3 の試料:<br>1 重量部                        | メチロール化尿素:<br>1.5 重量部   | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 25  | 実施例 3 の試料:<br>1 重量部                        | レゾール樹脂:<br>1.5 重量部   | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 26  | 実施例 3 の試料:<br>1 重量部                        | エポキシ化合物:<br>40 重量部   | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 27  | 実施例 3 の試料:<br>1 重量部                        | N-メチロールアクリルアミド:<br>1.5 重量部<br>テレフタルアルデヒドビス(2-エチルアセタール):<br>1.5 重量部 | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 28  | 実施例 4 の試料:<br>1 重量部                        | N-メチロールアクリルアミド:<br>1.5 重量部   | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 29  | 実施例 4 の試料:<br>1 重量部                        | メチロールメラミン:<br>1.5 重量部  | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 30  | 実施例 4 の試料:<br>1 重量部                        | メチロール化尿素:<br>1.5 重量部   | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 31  | 実施例 4 の試料:<br>1 重量部                        | レゾール樹脂:<br>1.5 重量部   | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 32  | 実施例 5 の試料:<br>1 重量部                        | N-メチロールアクリルアミド:<br>1.5 重量部   | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 33  | 実施例 5 の試料:<br>1 重量部                        | メチロールメラミン:<br>1.5 重量部  | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 34  | 実施例 5 の試料:<br>1 重量部                        | メチロールメラミン:<br>1.5 重量部<br>ペンタエリスリトールトリアクリレート:<br>1.5 重量部            | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 35  | 実施例 5 の試料:<br>1 重量部                        | レゾール樹脂:<br>1.5 重量部   | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |

【0066】

【表 4】

(表 4)

## 感光性組成物の調製

| 実施例 | 光酸発生分散液              | 酸反応性不溶化剤  | バインダー樹脂               |
|-----|----------------------|---|-----------------------|
| 36  | 実施例 6 の試料:<br>1 重量部  | N-メチロールアクリルアミド:<br>1.5 重量部<br>ジエチレングリコールジメタクリレート: 1.5 重量部 | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 37  | 実施例 6 の試料:<br>1 重量部  | レゾール樹脂:<br>1.5 重量部  | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 38  | 実施例 6 の試料:<br>1 重量部  | エポキシ化合物:<br>40 重量部  | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 39  | 実施例 8 の試料:<br>1 重量部  | N-メチロールアクリルアミド:<br>1.5 重量部                                | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 40  | 実施例 8 の試料:<br>1 重量部  | メチロール化尿素:<br>1.5 重量部                                      | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 41  | 実施例 9 の試料:<br>1 重量部  | メチロール化尿素:<br>1.5 重量部                                      | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 42  | 実施例 9 の試料:<br>1 重量部  | レゾール樹脂:<br>1.5 重量部  | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 43  | 実施例 10 の試料:<br>1 重量部 | N-メチロールアクリルアミド:<br>1.5 重量部                                | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 44  | 実施例 10 の試料:<br>1 重量部 | メチロール化尿素:<br>1.5 重量部                                      | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 45  | 実施例 11 の試料:<br>1 重量部 | N-メチロールアクリルアミド:<br>1.5 重量部                                | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 46  | 実施例 11 の試料:<br>1 重量部 | レゾール樹脂:<br>1.5 重量部  | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 47  | 実施例 12 の試料:<br>1 重量部 | N-メチロールアクリルアミド:<br>1.5 重量部                                | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 48  | 実施例 12 の試料:<br>1 重量部 | メチロールアミン:<br>1.5 重量部                                      | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 49  | 実施例 12 の試料:<br>1 重量部 | レゾール樹脂:<br>1.5 重量部  | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 50  | 実施例 12 の試料:<br>1 重量部 | エポキシ化合物:<br>40 重量部  | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |
| 51  | 実施例 12 の試料:<br>1 重量部 | エポキシ化合物:<br>20 重量部<br>ジエチレングリコールジメタクリレート: 20 重量部          | K-217 水溶液:<br>100 重量部 |

【0067】

【表 5】

(表 5)

| 実施例 | 光酸発生分散液              | 酸反応性不溶剤                    | 樹脂エマルジョン         | バインダー樹脂               |
|-----|----------------------|----------------------------|------------------|-----------------------|
| 52  | 実施例 8 の試料：<br>1 重量部  | N-メチロールアクリルアミド：<br>1.5 重量部 | HA-10：<br>15 重量部 | K-217 水溶液：<br>100 重量部 |
| 53  | 実施例 8 の試料：<br>1 重量部  | メチロール化尿素：<br>1.5 重量部       | HA-10：<br>15 重量部 | K-217 水溶液：<br>100 重量部 |
| 54  | 実施例 8 の試料：<br>1 重量部  | レゾール樹脂：<br>1.5 重量部         | HA-10：<br>15 重量部 | K-217 水溶液：<br>100 重量部 |
| 55  | 実施例 9 の試料：<br>1 重量部  | N-メチロールアクリルアミド：<br>1.5 重量部 | HA-10：<br>15 重量部 | K-217 水溶液：<br>100 重量部 |
| 56  | 実施例 10 の試料：<br>1 重量部 | メチロールメラミン：<br>1.5 重量部      | HA-10：<br>15 重量部 | K-217 水溶液：<br>100 重量部 |

【0068】

比較例 1～4

比較例として、酸反応性不溶化剤を添加せず、あるいは、ラジカル重合性モノマーのみを添加して調製した感光性組成物を表 6 に示す。

【0069】

【表 6】

(表 6)

感光性組成物の調製

| 比較例 | 光酸発生分散液              | 添加剤                          | バインダー樹脂               |
|-----|----------------------|------------------------------|-----------------------|
| 1   | 実施例 3 の試料：<br>1 重量部  | なし                           | K-217 水溶液：<br>100 重量部 |
| 2   | 実施例 3 の試料：<br>1 重量部  | ジエチレングリコールジアクリレート：<br>15 重量部 | K-217 水溶液：<br>100 重量部 |
| 3   | 実施例 8 の試料：<br>1 重量部  | ジエチレングリコールジアクリレート：<br>20 重量部 | K-217 水溶液：<br>100 重量部 |
| 4   | 実施例 12 の試料：<br>1 重量部 | ジエチレングリコールジアクリレート：<br>20 重量部 | K-217 水溶液：<br>100 重量部 |

【0070】

実施例 57～104

(感光性フィルムの調製と感光特性)

実施例 13～56 で調製した感光性組成物をポリエステルフィルム上に塗布し、40℃で15分間乾燥して、膜厚が25～30μmの感光性フィルムを得た。

このフィルムに密着させたフォトマスク越しに4 KW超高圧水銀灯あるいは3 KWハロゲンランプで1メートルの距離から照射した。照射後、スプレーガンで水を吹き付けて現像した。この水現像の前に必要に応じて所定の温度および時間に加熱処理を施した。結果を表7～8にまとめて示すが、ネガ型パターンを得た場合を○印で、パターンが形成できない場合を×印で示す。酸反応性不溶化剤を添加した場合はいずれも良好なパターンが得られたが、酸反応性不溶化剤を添加しないとき、あるいは、ラジカル重合性モノマーを添加した場合もネガ型パターンを得ることは出来なかった。

【0071】

【表 7】

(表 7)

感光性組成物から得たフィルムの感光特性

| 実施例 | 感光性組成物<br>調製の実施例 | 光源      | 露光<br>時間<br>(分) | 加熱条件     | 画像形<br>成 |
|-----|------------------|---------|-----------------|----------|----------|
| 57  | 実施例 13           | 水銀灯     | 3               | 80℃、10 分 | ○        |
| 58  | 実施例 14           | 水銀灯     | 3               | 80℃、10 分 | ○        |
| 59  | 実施例 15           | 水銀灯     | 3               | 40℃、20 分 | ○        |
| 60  | 実施例 16           | 水銀灯     | 3               | 40℃、20 分 | ○        |
| 61  | 実施例 17           | 水銀灯     | 2               | 40℃、20 分 | ○        |
| 62  | 実施例 18           | ハロゲンランプ | 3               | 40℃、20 分 | ○        |
| 63  | 実施例 19           | ハロゲンランプ | 3               | 40℃、20 分 | ○        |
| 64  | 実施例 20           | ハロゲンランプ | 3               | 40℃、20 分 | ○        |
| 65  | 実施例 21           | ハロゲンランプ | 3               | 室温、120 分 | ○        |
| 66  | 実施例 22           | 水銀灯     | 2.5             | 80℃、10 分 | ○        |
| 67  | 実施例 23           | 水銀灯     | 2.5             | 80℃、10 分 | ○        |
| 68  | 実施例 24           | 水銀灯     | 2.5             | 40℃、20 分 | ○        |
| 69  | 実施例 25           | 水銀灯     | 2.5             | 40℃、20 分 | ○        |
| 70  | 実施例 26           | 水銀灯     | 2.5             | 40℃、20 分 | ○        |
| 71  | 実施例 27           | 水銀灯     | 2.5             | 40℃、20 分 | ○        |
| 72  | 実施例 28           | 水銀灯     | 4               | 80℃、5 分  | ○        |
| 73  | 実施例 29           | 水銀灯     | 3               | 80℃、5 分  | ○        |
| 74  | 実施例 30           | 水銀灯     | 3               | 80℃、5 分  | ○        |
| 75  | 実施例 31           | 水銀灯     | 3               | 80℃、5 分  | ○        |
| 76  | 実施例 32           | 水銀灯     | 3               | 80℃、5 分  | ○        |
| 77  | 実施例 33           | 水銀灯     | 2.5             | 80℃、5 分  | ○        |
| 78  | 実施例 34           | 水銀灯     | 2.5             | 80℃、5 分  | ○        |
| 79  | 実施例 35           | 水銀灯     | 2.5             | 40℃、20 分 | ○        |
| 80  | 実施例 36           | 水銀灯     | 1               | 40℃、20 分 | ○        |

【0072】

【表 8】

(表 8)

感光性組成物から得たフィルムの感光特性

| 実施例 | 感光性組成物<br>調製の実施例 | 光源      | 露光<br>時間<br>(分) | 加熱条件     | 画像形<br>成 |
|-----|------------------|---------|-----------------|----------|----------|
| 81  | 実施例 37           | 水銀灯     | 2.5             | 40℃、20 分 | ○        |
| 82  | 実施例 38           | 水銀灯     | 2               | 40℃、20 分 | ○        |
| 83  | 実施例 39           | ハロゲンランプ | 2               | 40℃、20 分 | ○        |
| 84  | 実施例 40           | ハロゲンランプ | 2               | 40℃、20 分 | ○        |
| 85  | 実施例 41           | ハロゲンランプ | 1.5             | 80℃、20 分 | ○        |
| 86  | 実施例 42           | ハロゲンランプ | 1.5             | 40℃、20 分 | ○        |
| 87  | 実施例 43           | ハロゲンランプ | 1.5             | 40℃、20 分 | ○        |
| 88  | 実施例 44           | ハロゲンランプ | 1               | 室温、100 分 | ○        |
| 89  | 実施例 45           | 水銀灯     | 3               | 40℃、20 分 | ○        |
| 90  | 実施例 46           | 水銀灯     | 3               | 40℃、20 分 | ○        |
| 91  | 実施例 47           | 水銀灯     | 1               | 40℃、20 分 | ○        |
| 92  | 実施例 48           | 水銀灯     | 1               | 80℃、10 分 | ○        |
| 93  | 実施例 49           | 水銀灯     | 1               | 80℃、10 分 | ○        |
| 94  | 実施例 50           | 水銀灯     | 1               | 40℃、20 分 | ○        |
| 95  | 実施例 51           | 水銀灯     | 1               | 40℃、20 分 | ○        |
| 96  | 実施例 52           | 水銀灯     | 2               | 40℃、20 分 | ○        |
| 97  | 実施例 53           | 水銀灯     | 2               | 80℃、10 分 | ○        |
| 98  | 実施例 54           | 水銀灯     | 2               | 80℃、10 分 | ○        |
| 99  | 実施例 55           | 水銀灯     | 1.5             | 40℃、20 分 | ○        |
| 100 | 実施例 56           | 水銀灯     | 1               | 40℃、20 分 | ○        |
| 101 | 比較例 1            | 水銀灯     | 10              | 40℃、20 分 | ×        |
| 102 | 比較例 2            | 水銀灯     | 5               | 40℃、20 分 | ×        |
| 103 | 比較例 3            | 水銀灯     | 10              | 40℃、20 分 | ×        |
| 104 | 比較例 4            | 水銀灯     | 5               | 80℃、10 分 | ×        |

【0073】

実施例 105～117

(スクリーン製版用フィルムの調製と感光特性)

上記実施例調製した感光性組成物を 250 メッシュのポリエステル製スクリーンに塗布、乾燥を繰り返して、約 15  $\mu$ m の均一なフィルムを得た。このフィルムに密着させたフォトマスク越しに、4 KW 超高圧水銀灯あるいは 3 KW ハロゲンランプで 1 メートルの距離から照射した。照射後、スプレーガンで水を吹き付



けて現像した。この水現像の前に必要に応じて所定の温度および時間に加熱処理を施した。結果を表9にまとめて示す。得られたパターンは良好な耐水性を示し、また、トルエン、アセトン、酢酸エチル、ブチルセロソルブ等の有機溶剤に対しても良好な耐久性を示した。しかしながら、比較例で示した組成物を用いた場合には、露光後の水現像によるパターンは形成されなかった。

【0074】

【表9】

(表9)  
感光性組成物から得たスクリーン製版用フィルムの感光特性

| 実施例 | 感光性組成物調製の実施例 | 光源  | 露光時間(分) | 加熱条件     | 画像形成 | 耐水性 | 耐溶剤性 |
|-----|--------------|-----|---------|----------|------|-----|------|
| 105 | 実施例 13       | 水銀灯 | 3       | 40℃、20 分 | ○    | ○   | ○    |
| 106 | 実施例 21       | 水銀灯 | 3       | 40℃、20 分 | ○    | ○   | ○    |
| 107 | 実施例 22       | 水銀灯 | 3       | 40℃、20 分 | ○    | ○   | ○    |
| 108 | 実施例 26       | 水銀灯 | 4       | 40℃、30 分 | ○    | ○   | ○    |
| 109 | 実施例 28       | 水銀灯 | 1       | 40℃、20 分 | ○    | ○   | ○    |
| 110 | 実施例 36       | 水銀灯 | 2       | 40℃、20 分 | ○    | ○   | ○    |
| 111 | 実施例 38       | 水銀灯 | 2       | 40℃、20 分 | ○    | ○   | ○    |
| 112 | 実施例 42       | 水銀灯 | 1.5     | 40℃、20 分 | ○    | ○   | ○    |
| 113 | 実施例 50       | 水銀灯 | 2       | 40℃、30 分 | ○    | ○   | ○    |
| 114 | 実施例 51       | 水銀灯 | 2       | 40℃、30 分 | ○    | ○   | ○    |
| 115 | 実施例 52       | 水銀灯 | 1.5     | 40℃、20 分 | ○    | ○   | ○    |
| 116 | 比較例 1        | 水銀灯 | 10      | 40℃、20 分 | ×    | ×   | ×    |
| 117 | 比較例 1        | 水銀灯 | 10      | 40℃、20 分 | ×    | ×   | ×    |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 中性水で現像可能な感活性エネルギー線樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 水溶性樹脂の水溶液中に水に不溶性又は難溶性の活性エネルギー線の作用により酸を発生する酸発生剤を微粉状で分散させた分散液に、酸の作用により当該水溶性樹脂を不溶化させる酸反応性不溶化剤を溶解又は分散させることを特徴とする感活性エネルギー線樹脂組成物。

【選択図】 なし

認定・付加情報

|         |               |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2002-196577 |
| 受付番号    | 50200984713   |
| 書類名     | 特許願           |
| 担当官     | 第一担当上席 0090   |
| 作成日     | 平成14年10月22日   |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月 4日

次頁無

【書類名】 手続補正書  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2002-196577  
【補正をする者】  
    【識別番号】 596072302  
    【氏名又は名称】 市村 國宏  
【補正をする者】  
    【識別番号】 390030373  
    【氏名又は名称】 株式会社ムラカミ  
【代理人】  
    【識別番号】 100074505  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 池浦 敏明

## 【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

## 【補正の内容】

## 【発明者】

【住所又は居所】 横浜市緑区霧が丘 2-13-7

【氏名】 市村 國宏

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区横川 5-3-10 株式会社ムラカミ内

【氏名】 森田 知之

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区横川 5-3-10 株式会社ムラカミ内

【氏名】 川延 淳一

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区横川 5-3-10 株式会社ムラカミ内

【氏名】 安達 大作

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区横川 5-3-10 株式会社ムラカミ内

【氏名】 井上 和夫

【その他】 本件特許願の作成の際に、特許願の発明者の欄において、5名の発明者のうち、「川延 淳一」の「氏名」を、当代理人の錯誤により、「川延 純一」と誤記しました。従いまして、本手続補正書により、前記発明者の欄における発明者「川延 淳一」の正真な「氏名」である「川延 淳一」に補正いたします。

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

|         |                |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2002-196577 |
| 受付番号    | 50300451269    |
| 書類名     | 手続補正書          |
| 担当官     | 塩原 啓三 2404     |
| 作成日     | 平成15年 3月25日    |

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 3月19日

次頁無

特願 2002-196577

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[596072302]

1. 変更年月日

2000年10月31日

[変更理由]

住所変更

住 所

神奈川県横浜市緑区霧が丘2-13-7

氏 名

市村 國宏

特願 2002-196577

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[390030373]

- |          |                  |
|----------|------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年11月28日      |
| [変更理由]   | 新規登録             |
| 住 所      | 東京都墨田区横川5丁目3番10号 |
| 氏 名      | 村上スクリーン株式会社      |
|          |                  |
| 2. 変更年月日 | 1998年 6月 5日      |
| [変更理由]   | 名称変更             |
| 住 所      | 東京都墨田区横川5丁目3番10号 |
| 氏 名      | 株式会社ムラカミ         |